

水溶液中におけるプロトアクチニウム(?)の化学的挙動に関する研究

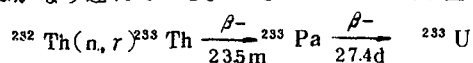
| | |
|-----|---|
| 著者 | 川筋 伊佐務 |
| 号 | 456 |
| 発行年 | 1973 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/9192 |

| | |
|-------------|--|
| 氏 名(本籍) | かわ 筋 伊 佐 務 (富山県) |
| 学 位 の 種 類 | 工 学 博 士 |
| 学 位 記 番 号 | 工 博 第 4 5 6 号 |
| 学位授与年月日 | 昭和 4 9 年 3 月 2 6 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 5 条第 1 項該当 |
| 研究科専門課程 | 東北大学大学院工学研究科 (博士課程)原子核工学専攻 |
| 学 位 論 文 題 目 | 水溶液中におけるプロトアクチニウム(N)の 化学的挙動に関する研究 |
| 論文審査委員 | (主査) 教 授 鈴木 進 教 授 瀬戸 邦夫 教 授 菅野 卓治 助教授 井上 泰 |

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

現在稼働中の商用原子炉は ^{235}U を燃料として用いており、また ^{238}U から生成される ^{239}Pu を燃料とする原子炉も精力的に研究が推進されている。これらに対し、 ^{233}U を燃料として用いる原子炉の研究はかなり遅れている。 ^{233}U は ^{232}Th を熱中性子照射することにより、



の反応により生成する。この ^{232}Th の潜在エネルギーの経済的な開放は今後の大きな命題である。

^{232}Th — ^{233}U サイクルの核燃料を使用する原子炉には多くの長所があるが、他面いくつかの短所があり、その最大のものは 27.4 日という比較的長い半減期を持つ ^{233}Pa の中性子吸収断面積が大きく、高中性子束の原子炉中では ^{233}U の収率が低下することであ

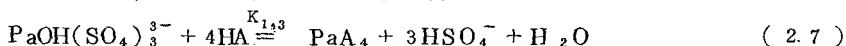
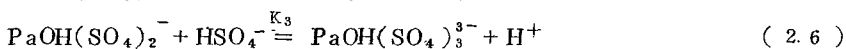
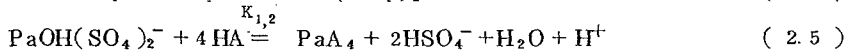
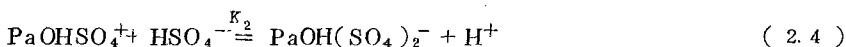
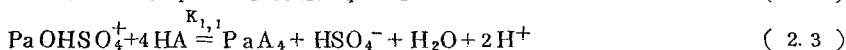
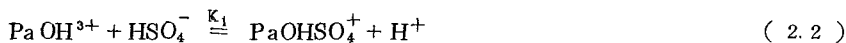
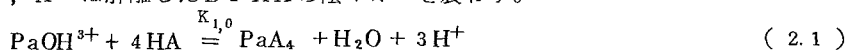
る。また ^{233}Pa が ^{233}U へ崩壊するためには長い冷期時間が必要となる。 ^{233}Pa の連続分離が研究されているのはこのためであって、再処理過程における ^{233}Pa の挙動も課題の一つである。しかしながらプロトアクチニウムは、ウランやプルトニウムに比べその化学的研究は著しく遅れており、これが Th-U サイクルの核燃料を使用する原子炉の研究が進まない一つの原因ともなっている。

プロトアクチニウムは水溶液中において 4 価と 5 価の酸化状態をとりうる。ふつうの条件下では 5 価となっており、酸性溶液中では加水分解重合を生じやすい。これが溶液化学の研究を非常に困難にしている。4 価は 5 価よりも加水分解に対して比較的安定と予想されており、その研究の進展が期待されている。しかしながら酸化されやすく、また還元の困難さもあってあまり研究が進んでいないのが現状であり、今後一層の研究がまたれている。

以上の見地から、本研究ではプロトアクチニウム(IV)の水溶液中における化学的挙動について研究した。

第 2 章 クロム(Ⅱ)により還元したプロトアクチニウム(Ⅳ)の BPHA 抽出について

今までマイクロ量のプロトアクチニウムを還元するには、クロム(Ⅲ)の共存下で亜鉛アマルガムによる還元を行ない、還元されたクロム(Ⅱ)がプロトアクチニウムを 4 価に還元するという方法が行なわれてきた。また得られたプロトアクチニウム(Ⅳ)の水溶液中における挙動の研究手段としては、主として TTA (Thenoyltrifluoroacetone) による溶媒抽出法が用いられてきた。ここでは、BPHA (N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamine) を抽出剤として使用し、プロトアクチニウム(Ⅳ)が比較的安定に存在しうる硫酸溶液からの抽出挙動および溶存状態を、溶媒抽出法で検討した。その結果、次のような反応式および平衡定数を得た。ここで HA は BPHA 分子、A⁻ は解離した BPHA の陰イオンを表わす。



$$K_{1,0}' = \frac{K_{1,0}}{[\text{H}_2\text{O}]} = 2.2 \times 10^7, \quad K_{1,1}' = \frac{K_{1,1}}{[\text{H}_2\text{O}]} = 2.4 \times 10^5,$$

$$K_{1,3}' = \frac{K_{1,3}}{[\text{H}_2\text{O}]} = 6.9 \times 10^3, \quad K_1 = 93, \quad K_2 \quad K_3 = 35$$

$\text{PaOH}(\text{SO}_4)_2^-$ という種の存在範囲が非常に狭いため、 $K_{1,2}$ および K_2 , K_3 の単独値を求めることができなかった。

第3章 プロトアクチニウム(IV)の溶媒抽出および吸収スペクトルに及ぼすクロム(II)の影響

プロトアクチニウム(IV)のBPHA抽出において、水溶液中のクロム(II)濃度を变化させたところクロム濃度の増加と共にプロトアクチニウム(IV)の分配比は減少した。そこでこの現象をたしかめるため、他の抽出剤、すなわちTOA (Tri-n-octylamine) およびTTAを用いて、硫酸溶液および過塩素酸溶液からプロトアクチニウム(IV)を抽出したところ、いずれの場合も水溶液中におけるクロム濃度の増加と共にプロトアクチニウム(IV)の分配比は減少した。この原因として、クロム(II)あるいはクロム(III)とプロトアクチニウム(IV)の間に化学的結合が生じ、抽出されにくい種となっていることが考えられた。そこで吸収スペクトル法によってこの結合の可能性を立証しようとしたが、確認できなかった。

第4章 ユーロピウム(II)によるプロトアクチニウムの還元および

プロトアクチニウム(IV)のTTAによる抽出の予備実験

前章において、プロトアクチニウム(IV)の分配比は水溶液中のクロム濃度によって変化することが明らかにされた。したがって、還元剤としてクロム(II)を使用する限り、プロトアクチニウム(IV)の水溶液中における挙動を詳細に検討することは不可能である。そこで他の還元剤を用いることを試み、ユーロピウム(II)を選んだ。ユーロピウム(III)をプロトアクチニウム(V)の溶液に加え、液状亜鉛アマルガムで還元した場合、プロトアクチニウムは定量的に4価に還元できることを確認した後、得られたプロトアクチニウム(IV)の過塩素酸溶液中における挙動を、TTAを用いた溶媒抽出法で検討するため、その予備実験を行なった。実験した範囲内でユーロピウムはプロトアクチニウム(IV)の分配比に影響を与えず、かつTTAに抽出されなかった。ユーロピウム(II)がTTAに抽出されないことは、クロム(II)の場合と異なり、有機相中でのプロトアクチニウム(IV)の保持還元剤としての役割を果たさないで、有機相中でのプロトアクチニウム(IV)の安定性を、吸収スペクトル測定で検討した。その結果、空気その他の酸化剤が存在しなければ、プロトアクチニウム(IV)は約1%/hrの割合で酸化されるにとどまり、十分安定であることが確認できた。したがって、ユーロピウム(II)はプロトアクチニウムの優れた還元剤であることが判明した。

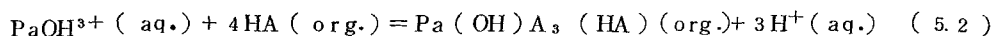
第5章 TTA抽出法によるプロトアクチニウム(IV)の過塩素酸溶液中における挙動

トレーサ濃度のプロトアクチニウムを用いた実験の結果、プロトアクチニウム(IV)はイオン強度3, 過塩素酸濃度 $0.03 - 3\text{ M}$ では PaOH^{3+} という単一種として存在しており、これに4分子の

T T A が配位して有機相へ抽出されていることが判明した。その抽出式は次のように表わされる。
ここでHAはT T A分子、A⁻は解離したT T Aの陰イオンを表わす。



あるいは



またクロム(Ⅱ)で還元したプロトアクチニウム(Ⅳ)の分配比は図1に示すようにユーロピウム(Ⅱ)で還元した場合に比べ、約 $\frac{1}{10}$ であった。したがって、他のアクチノイド元素とクロムとの間に報告されているように、クロム(Ⅲ)とプロトアクチニウム(Ⅳ)の間にも錯体が生成し、これが抽出されにくい種となっていると推定される。一方、ユーロピウム(Ⅲ)の間にはこのような錯体生成しないと考えられ、本実験の結果は正しいものと思われる。すなわち、プロトアクチニウム(Ⅳ)の溶液化学の研究にあたっては、従来のように還元剤としてクロムを使用することなく、ユーロピウムを使用すべきであることが明らかになった。

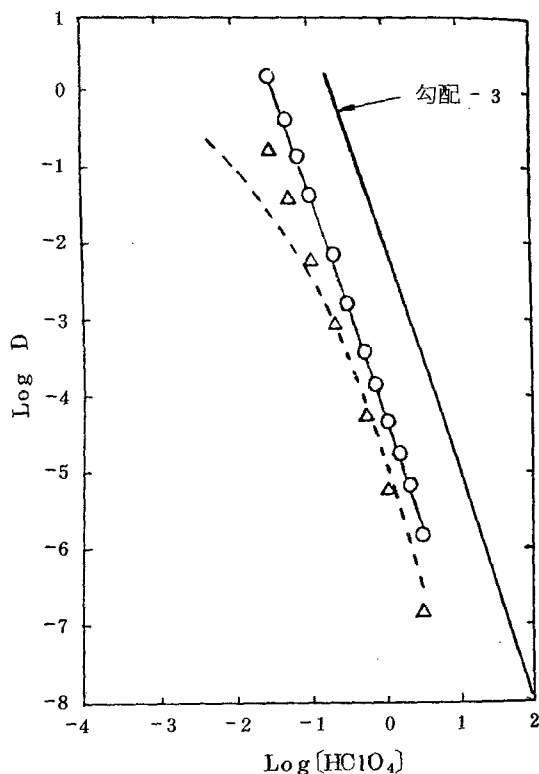


図1 Pa(Ⅳ)の分配比の過塩素酸濃度依存性
○: Eu(Ⅱ)による還元
△: Cr(Ⅱ)による還元
-----: Guillaumeont¹⁾による結果

第6章 総 括

本章は本実験で得られた結果および考察をまとめたものである。

参考文献

- 1) R. Guillaumeont, Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, 162

審 査 結 果 の 要 旨

トリウム-ウランサイクルの核燃料を使用する原子炉開発において、プロトアクチウム-233は、比較的半減期が長く、かつ中性子吸収断面積もかなり大きな中間核種として生成するため、プロトアクチニウムに関する研究は、原子核工学上重要な課題の一つである。しかしながら、本元素に関する化学的研究は、トリウム、ウラン、プルトニウム等に比して著しく遅れており、とくに4価の酸化状態については、ほとんど研究が進んでいない。

著者は、水溶液中におけるプロトアクチニウム(IV)の化学的挙動を解明する目的で、主として溶媒抽出法を採用して研究を行った。本論文は、その成果をまとめたもので、全編6章よりなっている。第1章は序論である。

第2章では、プロトアクチニウムの還元法として従来一般に用いられてきたクロム共存下での液状亜鉛アマルガム還元法で、硫酸溶液中のプロトアクチニウムを5価から4価に還元したのち、BPHA (N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamine) -ベンゼンによる溶媒抽出実験を行い、その抽出機構を明らかにすると共に、プロトアクチニウム(IV)の溶存種とその生成定数ならびにBPHAとのキレート生成定数を求めている。

第3章では、前章の実験において、共存するクロム濃度の増加と共にプロトアクチニウム(IV)の分配比が減少することを見出したので、この効果について他の抽出剤についても検討した結果、いずれの場合も同様の影響のあることを述べている。

第4章では、今迄に得られた知見から、クロムを共存させるかぎり、その影響のため、プロトアクチニウム(IV)の溶媒抽出挙動を詳細に議論するのは不適當であることを指摘し、新たな還元剤としてユーロピウムを提案している。予備実験の結果、ユーロピウムはプロトアクチニウムの優れた還元剤であること、および共存するユーロピウムはプロトアクチニウム(IV)の溶媒抽出挙動に全く影響のないことを示している。これは今後のプロトアクチニウム(IV)の溶液化学の研究にとって有用な知見である。

第5章では、ユーロピウムを共存させ、液状亜鉛アマルガム還元法によりプロトアクチニウムを還元したのち、TTA (Thenoyltrifluoroacetone) -ベンゼンによる抽出実験を行い、プロトアクチニウム(IV)は3~0.03 M過塩素酸溶液中において、ほぼ PaOH^{3+} という単一種として存在し、これに4分子のTTAがキレートとして配位し、有機相中に抽出されることを明らかにしている。また、プロトアクチニウム(IV)の溶媒抽出挙動に及ぼすクロムの影響については、抽出されにくいプロトアクチニウム(IV)-クロム(III)錯体の生成のためであることを考察している。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、従来著しく遅れていたプロトアクチニウム(IV)の溶液化学の研究の基礎となる優れた還元剤を提案すると共に、プロトアクチニウム(IV)の溶媒抽出挙動を明らかにしたもので、原子核工学上寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。